

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-148688

(43)Date of publication of application : 07.06.1990

(51)Int.Cl.

H05B 33/18

C09K 11/00

C09K 11/56

(21)Application number : 63-304809

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 30.11.1988

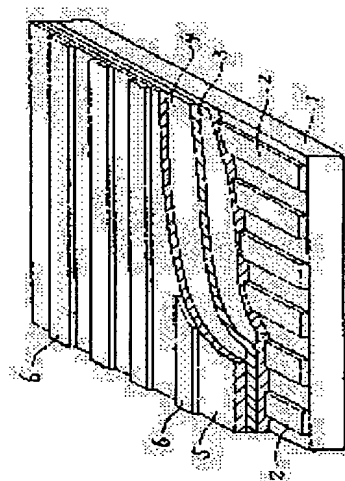
(72)Inventor : ASAI KOSUKE  
ENDO TSUTOMU

## (54) THIN FILM EL ELEMENT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To increase the luminance brightness of a red thin film EL element by adding a specific concentration of Ce as a sensitizing agent to the luminescent material layer CaS:Eu of the EL element.

**CONSTITUTION:** On the top surface of a glass substrate 1 including the surface of a plurality of transparent electrodes 2 are successively formed a first insulation layer 3 of SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> compound film, and a second insulation layer 5 of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> compound film. On the top surface of the second insulation layer 5 are formed a plurality of back plates 6 made of Al in the direction normal to the longitudinal direction of the transparent electrodes 2 at specified intervals to form a matrix. A thin film EL element of a high luminance brightness is obtained by adding 10-5-10-1mol% of Ce to CaS:Eu luminescent layer 4 of the thin film EL element because the Ce works as a sensitizing agent and increases the luminance efficiency.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-148688

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)6月7日

H 05 B 33/18  
C 09 K 11/00  
11/56

CPC

E

6649-3K  
7043-4H  
7043-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 薄膜EL素子

⑯ 特 願 昭63-304809

⑰ 出 願 昭63(1988)11月30日

⑱ 発 明 者 浅 井 孝 祐 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内

⑲ 発 明 者 遠 藤 勉 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内

⑳ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 河野 登夫

## 明 細 書

1. 発明の名称 薄膜EL素子

2. 特許請求の範囲

1.  $\text{CaS:Eu}$  の発光体層にCeを添加してなる薄膜EL素子において、前記Ceの濃度が $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ mol } \%$ であることを特徴とする薄膜EL素子。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電極にAC電圧を印加させることにより発光する薄膜EL素子に関する。

(従来技術)

第2図は従来技術の薄膜EL素子の一部破断斜視図であり、図中1はガラス基板、2, 2, ...はガラス基板1上に所定間隔で複数形成された帯状の透明電極を示す。複数の透明電極2, 2, ...表面を含んでガラス基板1上面には、第1絶縁体層3、発光体層4及び第2絶縁体層5が順に積層形成されている。そして第2絶縁体層5上面には複数の背面電極6, 6, ...が透明電極2, 2, ...の長手方

向と直交する方向に所定間隔で帯状に積層形成されており透明電極2, 2, ...と背面電極6, 6, ...とでマトリックスを形成している。

このような構成の薄膜EL素子の製造工程は以下の如くである。ガラス基板1上に電子ビーム蒸着法により透明電極2を形成し、塩酸溶液でエッチングして複数の帯状の透明電極2, 2, ...を得る。

次いで、透明電極2, 2, ...を含むガラス基板1上にスパッタリング法を用いて第1絶縁体層3を形成させた後、電子ビーム蒸着法で発光体層4を積層する。さらに発光体層4上にスパッタリング法で第2絶縁体層5を形成し、その上面に帯状の透明電極2, 2, ...の長手方向と直交する方向に帯状のパターンが形成されるよう帯状マスクを用いて複数の背面電極6, 6, ...を蒸着する。

このようにして得られる薄膜EL素子において、現在実用化されているのは第2図の発光体層4に $\text{ZnS:Mn}$ を用いた黄橙色発光のみである。

より多くの情報を表示するためには、多色化表示が必要とされており、薄膜EL素子の多色化の研

究開発が強く望まれている。

発光体層4の多色化材料として、有望とされているのは、青色発光では $\text{SrS:Ce}$ 、緑色発光では $\text{ZnS:Tb,F}$ 、赤色発光では $\text{CaS:Eu}$ 又は $\text{ZnS:Sm,F}$ であるが、 $\text{ZnS:Tb,F}$ を用いた緑色薄膜EL素子以外は十分な輝度を得られておらず、多色化と共に高輝度化の開発研究も強く望まれている。

ところで上述した如く赤色薄膜EL素子は発光体層4の材料に $\text{CaS:Eu}$ を用いたものと $\text{ZnS:Sm,F}$ を用いたものがあり、輝度において同程度のものが得られているが、色度の点では $\text{CaS:Eu}$ の方が良好である。そこで、 $\text{CaS:Eu}$ による薄膜の結晶性を向上させることにより、 $\text{CaS:Eu}$ を発光体に用いた薄膜EL素子の高輝度化の開発が行われており、現在5kHz正弦波駆動で最高 $900\text{cd/m}^2$ の輝度を得ている。高輝度化の方法にはこのような発光体層の結晶を向上させる方法の他に増感剤を添加する方法がある。カソードミネッセンスにおいて $\text{CaS:Eu}$ 発光体層に増感剤としてCeを添加すると発光効率が10%から16%に向上することが知られている。

を添加してなる薄膜EL素子において、前記Ceの濃度が $10^{-3}\sim 10^{-1}\text{mol \%}$ であることを特徴とする。

#### 〔作用〕

本発明において $\text{CaS:Eu}$ の発光体層にCeを $10^{-3}\sim 10^{-1}\text{mol \%}$ 添加することにより、Ceが増感剤として働く為発光効率が向上し、高輝度な薄膜EL素子を得られる。

#### 〔原理〕

一般に発光体層における発光体を励起した場合、発光中心原子間でエネルギー伝達が生じることが知られている。その伝達の効率はエネルギー供給体の発光スペクトルとエネルギー需要体の吸収スペクトルとの重なりのおおきさ及び前記供給体、前記需要体間の距離により決定される。

つまり、発光スペクトルと吸収スペクトルとの重なりが大きい程またエネルギー供給体とエネルギー需要体との距離が近い程エネルギー伝達効率が高くなり、高輝度化される。

従って、 $\text{CaS:Eu}$ の発光体層にCeを添加する場合は、エネルギー供給体としてのCeの発光スペクトル

#### (2)〔発明が解決しようとする課題〕

薄膜EL素子の実用化レベルの輝度として $50\sim 60\text{Hz}$ の実用周波数で $50\sim 60\text{cd/m}^2$ の輝度が必要であり、5kHz駆動では $10000\text{cd/m}^2$ の輝度が必要とされる。しかしながら上述した如く発光体に $\text{CaS:Eu}$ を用いた薄膜EL素子において現時点で得られている輝度は5kHz駆動で最高 $900\text{cd/m}^2$ であり、実用化するには一層の高輝度化が望まれる。

高輝度化には例えば発光体層の作製方法を改善する方法と発光体層に増感剤を添加した材料を用いる方法とがあるが、現時点では、作製方法の改善のみでは高輝度の素子が得られていないため、増感剤を添加する等発光体層材料の開発が必要となっている。

本発明は斯かる事情に鑑みてなされたものであり、赤色薄膜EL素子の発光体層 $\text{CaS:Eu}$ に増感剤としてCeを適量添加することにより素子の高輝度化を行うことを目的とする。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明の薄膜EL素子は、 $\text{CaS:Eu}$ の発光体層にCe

とエネルギー需要体としてのEuの吸収スペクトルとの重なりが大きく、しかもCeの発光効率がEuの発光効率より大きい為、例えばカソードミネッセンスにおいて前者は22%、後者は10%であり、エネルギー供給体であるCeはエネルギー需要体であるEuの増感剤となる。このことにより $\text{CaS:Eu}$ の発光体層にCeを添加することは薄膜EL素子の高輝度化を行う上で有効である。

#### 〔実施例〕

以下、本発明をその実施例を示す図面に基づいて説明する。第1図は本発明に係る薄膜EL素子の一部破断斜視図であり、図中1はガラス基板（コーニング7059）であり、2, 2, ...はガラス基板1上に帯状に所定間隔あけて形成されたITOからなる複数の透明電極を示す。複数の透明電極2, 2, ...表面を含んでガラス基板1上面には $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 複合膜の第1絶縁体層3、 $\text{CaS:Eu,Ce}$ の発光体層4及び $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 複合膜の第2絶縁体層5が順に積層形成されている。そして、第2絶縁体層5上面には、Alから成る複数の帯状背面電極6, 6,

…が透明電極 2, 2, …の長手方向と直交する方向に所定間隔で積層形成されており、ITO の透明電極 2, 2, …と Al の背面電極 6, 6, …とでマトリックスを形成している。

次にこのような構造をなす薄膜 EL 素子の製造方法について述べる。ガラス基板 1 上に電子ビームにより ITO を 2000 Å 蒸着させ透明電極 2 を形成する。得られた基板 1 を 120℃ で 1 分間加熱し、表面の水分を除去した後、透明電極 2 上に厚さ 1 μm 以下のレジストを塗布し熱処理する。

次に帯状のマスキを用いて前記レジストを露光し現像してレジストの帯状パターンを形成し、40% の塩酸溶液により透明電極 2 をエッチングする。さらにアセトンを用いて残りのレジストを除去して帯状の透明電極 2, 2, …を得る。そして透明電極 2, 2, …を含むガラス基板 1 上に以下の条件で SiO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 複合膜の第 1 絶縁体層 3 を形成する。まず入射パワーが 2 kW, Ar ガス圧が 1 mTorr の条件で SiO<sub>2</sub> をターゲットとし RF スパッタリング法により厚さ 0.1 μm の SiO<sub>2</sub> を積層する。次に

熱法により Al から成る厚さ 2000 Å の帯状背面電極 6, 6, …を蒸着する。このとき、帯状の背面電極 6, 6, …は帯状透明電極 2, 2, …の長手方向と直交する方向に所定間隔あけてパターン形成する。即ち、透明電極 2, 2, …と背面電極 6, 6, …とがマトリックスをなすようにする。

なお、本実施例では CaS:Eu の発光体層 4 に添加する Ce の濃度を 10<sup>-3</sup> ~ 4 × 10<sup>-1</sup> mol % としたがこれに限るものでなく、10<sup>-3</sup> ~ 10<sup>-1</sup> mol % の範囲であれば良い。10<sup>-3</sup> mol % 以上としたのは 10<sup>-3</sup> mol % 以下であると Eu へのエネルギー伝達が十分行われず、Eu の発光効率が向上しない為であり、また 10<sup>-1</sup> mol % 以下としたのは 10<sup>-1</sup> mol % 以上であると CaS 母体結晶の構造を乱し、Eu 及び Ce の励起効率、発光効率を低下させ、しかも Ce からの発光も現れて色度が悪くなる為である。

第 3 図は本発明の薄膜 EL 素子を周波数 5 kHz の正弦波で駆動したときの発光スペクトルの測定結果を示すグラフであり、縦軸にエレクトロルミネッセンス強度、横軸に波長 (nm) をとってある。第

(3) 入射パワーが 1 kW, Ar と O<sub>2</sub> のガス圧比が Ar/O<sub>2</sub> = 1, ガス圧が 1 mTorr の条件で Ta 金属をターゲットとし、反応性 RF スパッタリング法により厚さ 0.4 μm の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を積層する。前記第 1 絶縁体層 3 上には、Eu が 0.4 mol %, Ce が 10<sup>-3</sup> ~ 4 × 10<sup>-1</sup> mol % からなる CaS:Eu,Ce 焼結体をターゲットとして電子ビーム蒸着法により厚さ 1.5 μm の発光体層 4 である CaS:Eu,Ce 薄膜を形成する。

前記蒸着における条件は加速電圧が 5 kV, 電流が 100 ~ 150 mA, 基板温度が 680℃, 蒸着速度が 25 Å/sec である。発光体層 4 上には、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> 複合膜からなる第 2 絶縁体層 5 が第 1 絶縁体層 3 と同じ条件で形成される。即ち、入射パワー 1 kW, Ar 及び O<sub>2</sub> のガス圧比が Ar/O<sub>2</sub> = 1, ガス圧が 1 mTorr の条件で Ta 金属をターゲットとし、反応性 RF スパッタリング法で厚さ 0.4 μm の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を形成した後、入射パワーが 2 kW, Ar ガス圧が 1 mTorr の条件で SiO<sub>2</sub> をターゲットとし RF スパッタリング法により厚さ 0.1 μm の SiO<sub>2</sub> を形成する。そして、第 2 絶縁体層 5 上には帯状マスキを用い抵抗線加

3 図では発光体層 4 に Eu が 0.4 mol %, Ce が 0.4 mol % である CaS:Eu,Ce を用いた場合について示し、又比較例として Ce が 0.1 mol % である CaS:Ce と Eu が 0.4 mol % である CaS:Eu とを用いた場合について夫々示した。

第 3 図の実線で表されているスペクトルは実測値であり、破線で表されているスペクトルは測定時に背面電極 6 に反射した光の干渉等から起因するスペクトルを除いた本来の発光スペクトルの値である。

第 3 図から明らかな如く、本発明の素子は Eu<sup>2+</sup> イオンによる発光以外は観察されず、従って Ce を添加した場合の Ce 自体の発光はなかった。

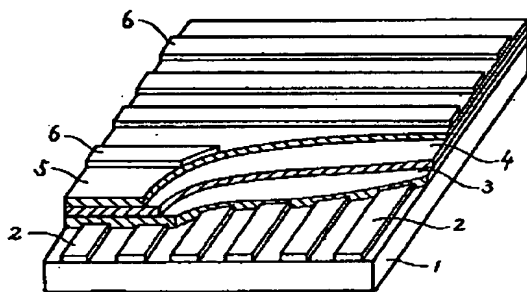
第 4 図は本発明の発光体層 4 に Eu が 0.4 mol %, Ce が 10<sup>-3</sup> ~ 4 × 10<sup>-1</sup> mol % である CaS:Eu,Ce を用いた薄膜 EL 素子を周波数 5 kHz の正弦波で駆動させ、発光効率及びしきい電圧 + 30V である飽和輝度の測定結果と、本発明の発光体層 4 のみのフォトルミネッセンスピーク強度を測定した結果を示したグラフである。第 4 図において横軸には Ce の

濃度(mol%)、右縦軸には飽和輝度(cd/m<sup>2</sup>)及びフォトルミネッセンスピーク強度(任意目盛り)をとり、左縦軸には発光効率(lm/W)をとってある。また、第4図において発光効率は一点鎖線、フォトルミネッセンスピーク強度は破線、飽和輝度は実線で示されており、比較例としてCeを添加していないEuが0.4mol%であるCaS:Euを発光体層4に用いた場合の発光効率、フォトルミネッセンスピーク強度及び飽和輝度の測定値を縦軸上に夫々a、b、cの順に示した。第4図から明らかな如く、Ceを添加した場合、Ceを添加しない場合に較べて飽和輝度は最大で1.7倍、発光効率は1.9倍向上しており、フォトルミネッセンスピーク強度もCeの広範囲な濃度(mol%)にわたって向上した。

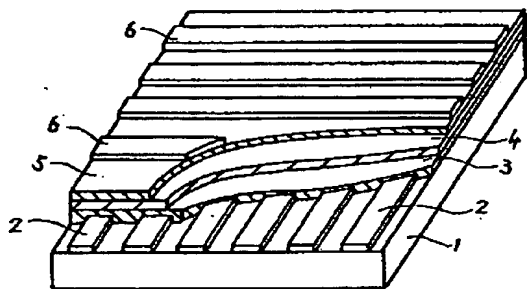
#### (発明の効果)

以上詳述した如く、本発明に係る薄膜EL素子においてはCaS:Euの発光体層にCeを $10^{-5} \sim 10^{-1}$ mol%の濃度で添加するので発光効率が向上し、高輝度化が行える等本発明は優れた効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明



第 1 図

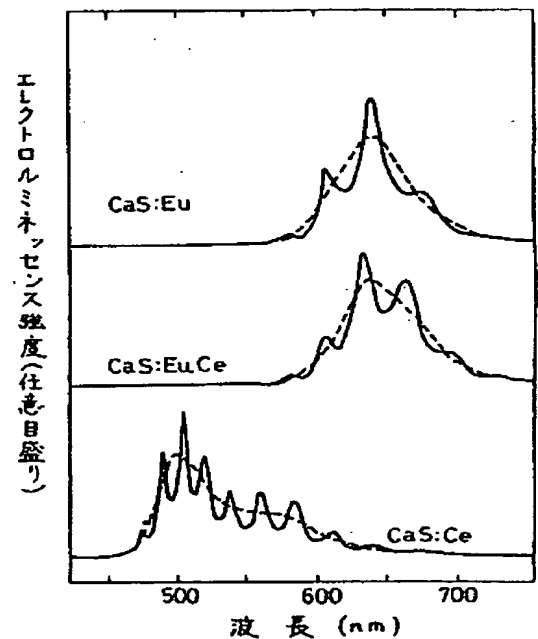


第 2 図

第1図は本発明に係る薄膜EL素子の一部破断斜視図、第2図は従来の薄膜EL素子の一部破断斜視図、第3図は本発明及び比較例における薄膜EL素子の発光スペクトルの測定結果を示すグラフ、第4図は本発明における薄膜EL素子の発光効率及び飽和輝度の測定結果と発光体層のみのフォトルミネッセンスピーク強度の測定結果とを示すグラフである。

- |          |        |
|----------|--------|
| 1…ガラス基板  | 2…透明電極 |
| 3…第1絶縁体層 | 4…発光体層 |
| 5…第2絶縁体層 | 6…背面電極 |

特 許 出 願 人 住友金属工業株式会社  
代理人 弁理士 河野 登 夫



第 3 図

(5)

特開平2-148688(5)

手続補正書(自発)

平成元年8月18日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第304809号

2. 発明の名称

薄膜EL素子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

所在地 大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(平成元年2月13日行政区画変更)

名称 (211) 住友金属工業株式会社

代表者 新 宮 康 男

4. 代理人

住 所 ⑤543 大阪市天王寺区四天王寺

1丁目14番22号 日進ビル 207号

河野特許事務所(電話 06-779-3088)

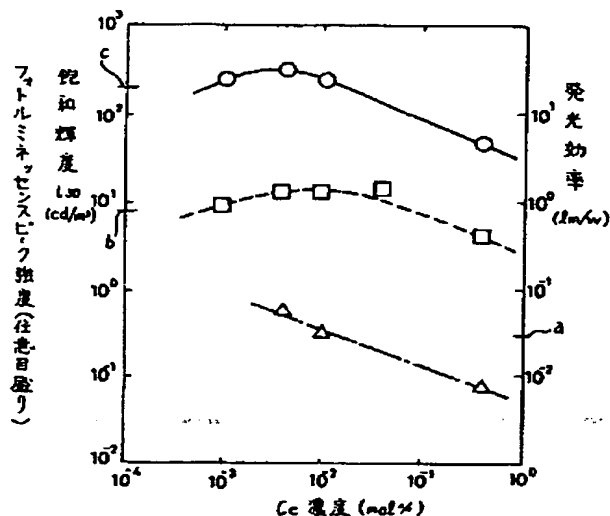
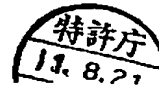
氏 名 (7886) 弁理士 河 野 登 夫

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(i) 明細書第3頁第13行に「発光体」とあるのを



第4図

「発光体層」と訂正する。

(ii) 明細書第10頁第8行に「背面電極6に反射した光」とあるのを「薄膜EL素子内の光」と訂正する。

以上